

---

Octrooiraad

---



Nederland

⑫A Terinzagelegging ⑪ 8301375

⑬ NL

---

- ⑤4 Werkwijze voor het bereiden van een tannine-oplossing met gering galluszuurgehalte, alsmede waterige samenstelling die een dergelijke tannine-oplossing bevat en een voor deze werkwijze geschikt membraan.
- ⑤1 Int.CP.: B01D 13/00, C07G 3/00.
- ⑦1 Aanvrager: Wavin B.V. te Zwolle.
- ⑦4 Gem.: Ir. J.A. van der Veken c.s.  
OCTROOI- EN MERKENBUREAU VAN EXTER  
Willem Witsenplein 3-4  
2596 BK 's-Gravenhage.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8301375.
- ②2 Ingediend 19 april 1983.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ③2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 16 november 1984.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Korte aanduiding: Werkwijze voor het bereiden van een tannine-oplossing met gering galluszuurgehalte, alsmede waterige samenstelling die een dergelijke tannine-oplossing bevat en een voor deze werkwijze geschikt membraan.

Door Aanvraagster wordt als uitvinder genoemd: Johan Gons te Dedemsveert

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van tenminste galluszuur uit een tannine-oplossing onder toepassing van een membraanfiltratie.

Zoals bekend, bevatten handels-tanninepreparaten, niet alleen tannine, doch ook galluszuur, oligomeren van galluszuur en tanninehydrolyseprodukten. Dit galluszuur, oligomeren van galluszuur en tanninehydrolyseprodukten kunnen bijvoorbeeld in de bij het looien van leer gebruikte waterige samenstellingen moeilijkheden opleveren, terwijl dergelijke bekende ruwe tanninen in dranken aanleiding geven tot ongewenste smaakeinvloedingen en vanwege de chemische eigenschappen van galluszuur bovendien in vele dranken niet toegelaten zijn.

Men heeft weliswaar tannine-oplossingen onderworpen aan ultrafiltraties met behulp van homogene collodionmembranen, doch de daarbij verkregen resultaten zijn zeer wisselvallig, de scheiding niet optimaal en derhalve voor de praktijk onbruikbaar.

De uitvinding beoogt nu een werkwijze te verschaffen waarbij op optimale wijze uit tannine-oplossingen galluszuur, galluszuuroligomeren en tanninehydrolyseprodukten verwijderd worden.

- Dit oogmerk wordt volgens de uitvinding bereikt doordat men \*
- 20 a) een natriumchloride-retentievermogen van 0 tot 10% bij gebruik van een oplossing van 1 g natriumchloride per liter;
  - b) een polyethyleenglycol-retentievermogen van 0 tot 40% bij gebruik van een oplossing van 1 g polyethyleenglycol met een molgewicht van 1500 per liter;
  - 25 c) een polyethyleenglycol-retentievermogen van 0 tot 50% bij gebruik van een oplossing van 1 g polyethyleenglycol met een molgewicht van 4000 per liter;

\* een asymetrisch membraan toepast met de volgende eigenschappen:

8301375

- 2 -

d) een gedemineraliseerde waterflux van tenminste  $10 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ .  
100 kPa;

e) een galluszuur-retentievermogen van minder dan 10% bij  
gebruik van een oplossing van 1 g galluszuur per liter en

5 f) een tannine-retentievermogen van 20 tot 99% bij gebruik van  
een oplossing van 1 g tannine per liter ;

en de membraanfiltratie uitgevoerd wordt onder een druk van 1500 kPa,  
een langsstroomsnelheid van 2,36 m/sec. en een temperatuur van  $25^\circ\text{C}$ . \*

Bij toepassing van een dergelijke al dan niet warmtebehandeld  
10 membraan, dat een geringe hoeveelheid tannine in het permeaat doorlaat,  
verkrijgt men tannine-oplossingen die nog slechts zeer geringe hoevee-  
heden galluszuur en vrijwel ook geen galluszuuroligomeren en tanninehy-  
drolyse produkten bevatten.

Dit geldt in het bijzonder wanneer men uitgaat van oplossingen  
15 die 0,5 tot 30 gew. % bij voorkeur 2 tot 15 gew. % tannine bevatten.

Bij toepassing van een membraan zoals hierboven omschreven,  
kan men, uitgaande van een 10%'s tannine-oplossing die ongeveer 2000mg  
per liter galluszuur bevat, het galluszuurgehalte terugbrengen tot 50  
mg/l of minder.

20 Bijzonder goede resultaten worden verkregen met een warmte-  
behandeld membraan met een galluszuurretentievermogen alsmede natrium-  
chlorideretentievermogen, een polyethyleenglycol met een molgewicht van  
1500-retentievermogen van 0 tot 5% en een tannineretentievermogen van  
30 tot 50%.

25 Gebleken is, dat dergelijke membranen niet alleen galluszuur  
vrijwel geheel doorlaten, doch ook laagmoleculaire galluszuur oligomeren,  
en tanninehydrolyseprodukten waardoor tannine-oplossingen met optimale  
eigenschappen verkregen worden.

Op zichzelf lijkt het onlogisch om membranen toe te passen  
30 die de gewenste stof doorlaten, doch gebleken is, dat dit bij de werk-  
wijze volgens de uitvinding aanleiding geeft tot vorming van tannine-  
oplossingen die vrijwel vrij zijn van galluszuur, galluszuuroligomeren  
en tanninehydrolyseprodukten zodat dergelijke tannine-oplossingen direkt  
in dranken en in voor leerlooien gebruikte samenstellingen toegepast  
35 kunnen worden.

De vak-man zou juist verwachten dat men membranen zou moeten  
toepassen die juist geen tannine doorlaten, het blijkt echter dat

8301375

-3-

\*  
De hierboven gegeven ondergrenzen gelden voor membranen zoals die bij rechtstreekse coagulatie vorden gevormd. De poriën in deze membranen die het doorlatend en scheidend vermogen bepalen kan men door een daarna uitgevoerde warmte behandeling (dompelen gedurende bijvoorbeeld 5 10 minuten in water van 80°C) verkleinen. Hierdoor is het mogelijk om bijvoorbeeld het polyethyleenglycol retentievermogen bij gebruik van een polyethyleenglycol met een molgewicht van 1500 te verhogen van 0 naar 40%, het retentievermogen voor een een polyethyleenglycol met een een molgewicht van 4000 te verhogen van 0 naar 50% en de tannineretentie 10 van 20 op 99% te brengen onder bovengenoemde werkwijze omstandigheden.

-4-

uitsluitend membranen die tannine in zekere mate doorlaten voor de zuivering het meest doelmatig werken.

In het bijzonder biedt het gebruik van een membraan van het hierboven genoemde type het grote voordeel dat men de genoemde gallus-  
5 zuren, oligomeren van galluszuren en tanninhydrolyseprodukten uit tannine-oplossingen kan verwijderen met een concentratie van 2 tot 10% tannine.

Bij voorkeur wordt de membraanfiltratie uitgevoerd onder constanthouden van het volume van het concentraat tenminste in een gedeelte van de membraanfiltratie.

10 Op deze wijze verkrijgt men een absoluut zeer betrouwbare verwijdering van galluszuur, galluszuuroligomeren en tanninehydrolyseprodukten, waarbij men de gewenste graad van deze verwijdering kan instellen door de tijdsduur bij een gegeven membraanfiltratie werkwijze te variëren.

Tenslotte is het zeer aan te bevelen om uit te gaan van een  
15 tannine-oplossing in gedemineraliseerd water voor het verkrijgen van zeer goede resultaten waarbij de demineralisatie uitgevoerd kan worden door middel van destillatie, ionenuitwisseling hyperfiltratie en elektrolyse.

De uitvinding omvat voorts een membraan voor membraanfiltratie geschikt voor toepassing bij de werkwijze volgens de uitvinding dat ge-  
20 kenmerkt is doordat het asymmetrisch ultrafiltratiemembraan de volgende eigenschappen bezit:

- a) een natriumchloride-retentievermogen van 0 tot 10% bij gebruik van een oplossing van 1 g natriumchloride per liter;
- b) een polyethyleenglycol-retentievermogen van 0 tot 40%  
25 bij gebruik van een oplossing van 1 g polyethyleenglycol met een molgewicht van 1500 per liter;
- c) een polyethyleenglycol-retentievermogen van 0 tot 50% bij gebruik van een oplossing van 1 g polyethyleenglycol met een molgewicht van 4000 per liter;
- 30 d) een gedemineraliseerde waterflux van tenminste  $10 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ . 100 kPa;
- e) een galluszuur-retentievermogen van minder dan 10% bij gebruik van een oplossing van 1 g galluszuur per liter en
- f) een tannine-retentievermogen van 20 tot 99% bij gebruik van  
35 een oplossing van 1 g tannine per liter ;

en de membraanfiltratie uitgevoerd wordt onder een druk van 1500 kPa, een langsestroomsnelheid van 2,36 m/sec. en een temperatuur van 25°C.

8301375

-5-

De uitvinding omvat tenslotte eveneens een waterige samenstelling bevattende anorganische verbindingen die eventueel koolhydraten en/of eiwitten bevat, alsmede tannine verkregen onder toepassing van de werkwijze der uitvinding. Onder koolhydraten worden verstaan enkelvoudige en meervoudige suikers.

Een dergelijke waterige samenstelling biedt vele voordelen ten opzichte van de waterige samenstellingen bereid met tannine dat galluszuren, galluszuuroligomeren en tanninehydrolyseprodukten bevat.

Als geschikte stoffen voor de hierbovengenoemde membranen kunnen genoemd worden celluloseacetaat, doch dit verdient minder de voorkeur vanwege pH-afhankelijkheid. Men geeft derhalve de voorkeur aan membranen uit polyvinylideenfluoride, polyacrylonitril of al dan niet gemodificeerd polysulfon welke bijzonder goede resultaten geven. Ook andere voor ultrafiltratie gebruikelijke membraanmaterialen zijn in principe goed toepasbaar.

De vorming van asymmetrische ultrafiltratie membranen is een opzichzelf bekende techniek en behoeft geen nadere toelichting.

Na het gieten van een polysulfonsamenstelling van 20% polysulfon in een geschikt oplosmiddel, verkrijgt men een membraan dat voldoet bij de werkwijze volgens de uitvinding.

De uitvinding zal nu worden toegelicht aan de hand van een aantal uitvoeringsvoorbeelden.

Voor de membraanfiltratie maakt men gebruik van een inrichting zoals weergegeven in de figuur. Deze inrichting omvat een voorraadvat 1 voor het opnemen van bijvoorbeeld een 10%'s tannine-oplossing in water, welk voorraadvat via leiding 2 verbonden is met een hogedrukpomp 3, die de vloeistof uit het voorraadvat in een membraansysteem 4 leidt met een totaaloppervlak van ongeveer  $2m^2$  membraanoppervlak

Voor het verkrijgen van de gewenste druk in de membraanfiltratie-eenheid maakt men gebruik van een drukventiel 5, waarna het uit de membraanfiltratie-eenheid verkregen concentraat koelt in koeler 6 en vervolgens weer terugleidt in voorraadvat 1. Door koelen van het concentraat kan men hydrolyse van tannine tegengaan en derhalve de vorming van tanninehydrolyseprodukten verminderen. Door middel van voedingstoevoerleiding 7 kan verse tannine-oplossing toegevoerd worden aan voorraadvat 1.

830 1375

-6-

Via leiding 10, voorzien van een vlotter systeem, kan gedemineraliseerd water worden toegevoegd ter verkrijging van een constant concentraatvolume.

Uit systeem 4 wordt permeaat verkregen dat afgevoerd wordt  
5 via een permesatafvoer 8 naar een permesatopvangvat 9.

#### VOORBEELD I

Men bereidt een oplossing van 20% polyacrylonitril in vinylpyrrolidon en aceton (4:1) en vormt uit deze oplossing een buisvormig membraan op een vezelvliesbuis die in het systeem ondersteund wordt  
10 door een steunbuis.

Na het aanbrengen van de gietstroop op een vezelvliesbuis wordt het membraan gevormd door domping in water gedurende variërende tijden.

Een gedurende twee minuten in water van 11°C gedompeld membraan bezit een tannine-retentievermogen van 40, een natriumchloride,  
15 polyethyleenglycol met een molgewicht van 1500 en polyethyleenglycol met een molgewicht van 4000 retentievermogen van ongeveer 0, en een gedemineraliseerde waterflux van ongeveer 80 l/m<sup>2</sup>.h.100kPa.

Voor de bepalingen van het retentievermogen van de verschillende stoffen maakt men steeds gebruik van oplossingen die 1 g van de genoemde stof per liter gedemineraliseerd water bevatten.  
20

#### VOORBEELD II

Men gebruikt een membraan zoals beschreven in voorbeeld I, en behandelt daarmee een 10% tannine-oplossing in gedemineraliseerd water bij een druk van 750kPa onder koelen van het gerecirculeerde concentraat in koeler 6 zodat de temperatuur tijdens de membraan filtratie constant \* . Tijdens de membraanfiltratie voegt men constant een zodanige hoeveelheid gedemineraliseerd water toe dat het vloeistofvolume van het oorspronkelijke concentraat gehandhaafd blijft.  
25

Het oorspronkelijke galluszuurgehalte van 2000 mg/l bedraagt  
30 na drie uren nog slechts 50 mg/l, terwijl het tanninegehalte van het concentraat slechts weinig afneemt. Dit hangt samen met het feit dat zich op het oorspronkelijke tannine doorlatende membraan een tanninelaag vormt die verdere doorlating van tannine tegengaat.

#### VOORBEELD III

Men herhaalt voorbeeld II, doch gaat uit van een tannine-oplossing in leiding water.  
35

Dit leidt tot een aanzienlijke pH-verhoging, vorming van neer-  
\* blijft op ongeveer 20°C

8301375

-7-

slag en een sterke verhoging van het retentievermogen voor galluszuur.

- Voor het bereiken van een gehalte van 50 mg/l galluszuur, uitgaande van een 10%<sup>s</sup> tannine-oplossing die 2000 mg/l galluszuur bevat, is ongeveer 72 uren nodig. Het zal duidelijk zijn dat deze verkwijze
- 5 minder geschikt is, temeer daar in dit geval het gehalte aan oligomeren en tanninehydrolyseprodukten nagenoeg niet verwijderd worden.

#### VOORBEELD IV

- Men gebruikt een polyacrylonitril membraan met een gedemineraliseerde waterflux van 80, een natriumchlorideretentie van 0, een
- 10 tannineretentie van 40, polyethyleenglycol met een molgewicht van 1500 en van 4000, retentie van 0 en galluszuurretentie van 0. Men verkrijgt een tannine-oplossing na de membraanfiltratie die minder dan 50 mg galluszuur per liter bevat.

#### VOORBEELD V

- 15 Men gaat uit van een oplossing van 26% celluloseacetaat (Eastman kodak CA 398-6) in 47% aceton en 27% formamide en coaguleert na uitgieten van de gietstroop 30 minuten in een waterbad van 11°C. Het membraan bezit een waterflux van 8,9, een natruimchlorideretentie van 9,1, een polyethyleenglycol met een molgewicht van 1500 retentie van 89,4% en
- 20 een polyethyleenglycol met een molgewicht van 4000, retentie van 96,4%, een galluszuurretentie van 2,3% en een tannineretentie van 99%.

Uitgaande van een 10%<sup>s</sup> tannine-oplossing in water, is het zeer moeilijk om deze\*oplossing vrij te maken van galluszuur.

- Het membraan is echter wel geschikt wanneer men 0,25%<sup>s</sup> tannine-oplossingen in water toepast.
- 25

#### VOORBEELD VI

Men bereidt een bekende looizuuroplossing onder toepassing van de volgens voorbeeld II verkregen tannine-oplossing.

\* geconcentreerde



- 8 -

## CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het verwijderen van tenminste galluszuur uit een tannineoplossing onder toepassing van een membraanfiltratie, met het kenmerk, dat men een asymmetrisch membraan toepast met de volgende eigenschappen:
  - 5 a) een natriumchloride-retentievermogen van 0 tot 10% bij gebruik van een oplossing van 1 g natriumchloride per liter;
  - b) een polyethyleenglycol-retentievermogen van 0 tot 40% bij gebruik van een oplossing van 1 g polyethyleenglycol met een molgewicht van 1500 per liter;
  - 10 c) een polyethyleenglycol-retentievermogen van 0 tot 50% bij gebruik van een oplossing van 1 g polyethyleenglycol met een molgewicht van 4000 per liter;
  - d) een gedemineraliseerde waterflux van tenminste  $10 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ . 100 kPa;
  - 15 e) een galluszuur-retentievermogen van minder dan 10% bij gebruik van een oplossing van 1 g galluszuur per liter en
  - f) een tannine-retentievermogen van 20 tot 99% bij gebruik van een oplossing van 1 g tannine per liter ;en de membraanfiltratie uitgevoerd wordt onder een druk van 1500 kPa, 20 een langsstroomsnelheid van 2,36 m/sec. en een temperatuur van  $25^{\circ}\text{C}$ .
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men een membraan toepast met een galluszuurretentievermogen alsmede een natriumchlorideretentievermogen, een polyethyleenglycol met molgewicht 1500-retentievermogen, en een polyethyleenglycol met molgewicht 25 4000-retentievermogen van 0 tot 5% alsmede een tannineretentievermogen van 30 tot 50%.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de membraanfiltratie uitgevoerd wordt onder constanthouden van het concentraatvolume tenminste gedurende een gedeelte van de 30 membraanfiltratie bij een druk van 100-2000, bij voorkeur 400-1200 kPa, een langsstroomsnelheid van 1 tot 5 m/sec. bij voorkeur 2-3 m/sec. en een temperatuur van 0 tot  $40^{\circ}\text{C}$  en bij voorkeur 5 tot  $20^{\circ}\text{C}$ .
4. Werkwijze volgens conclusie 1 tot 4, met het kenmerk, dat men uitgaat van een tannineoplossing in gedemineraliseerd

35

8301375

- 9 -

water.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat men uitgaat van een tannineoplossing met een tannine concentratie van 0,5 tot 30 gew.%, bij voorkeur 2 tot 10 gew.%.

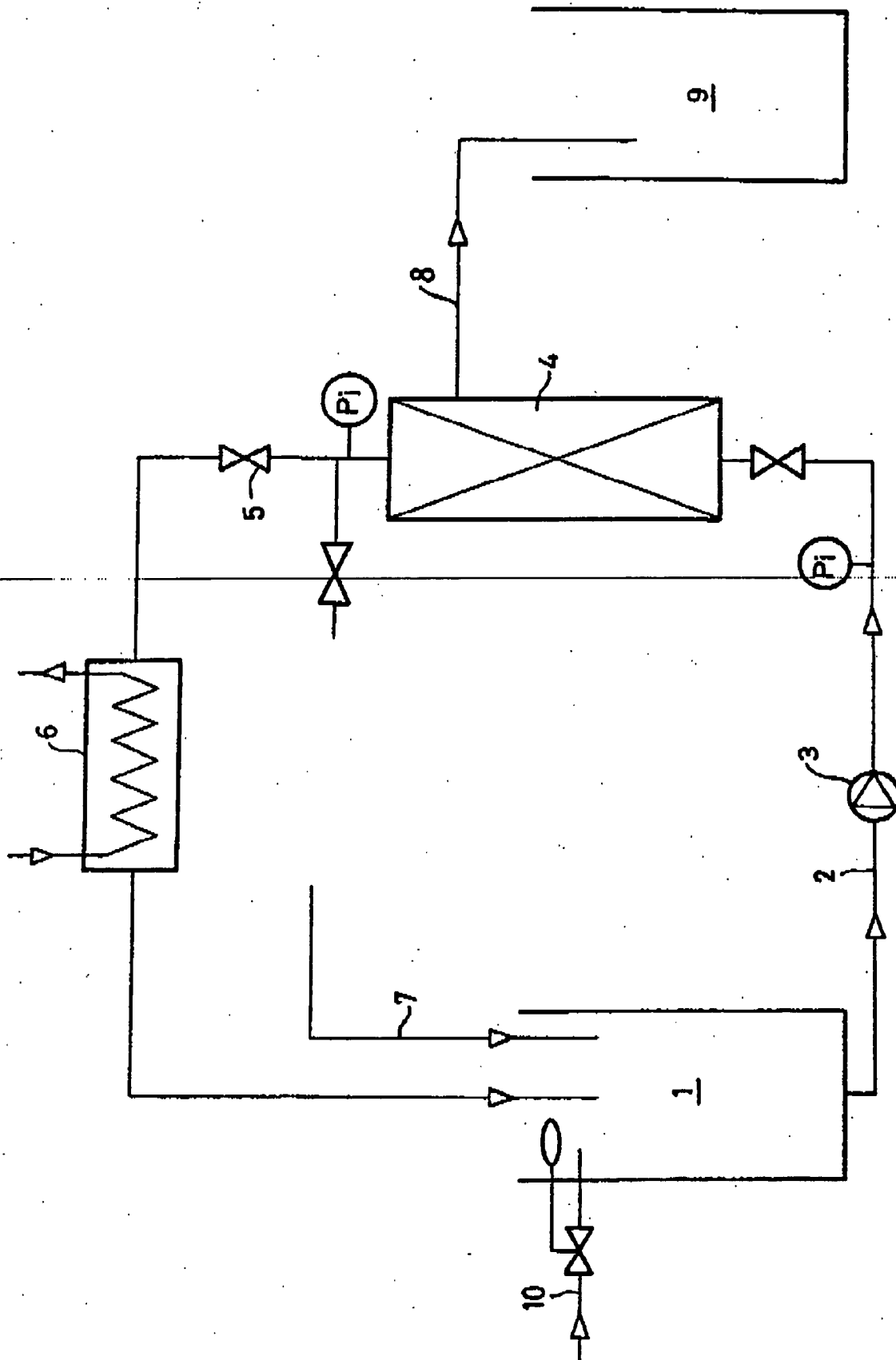
5 6. Werkwijze volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat men tijdens de membraanfiltratie het gerecirculeerde concentraat koelt.

7. Waterige samenstelling, bevattende anorganische verbindingen, die eventueel koolhydraten en/of eiwitten bevat, alsmede tannine, ver-  
10 kregen onder toepassing van de werkwijze van conclusies 1 tot 6.

8. Membraan voor membraanfiltratie geschikt voor toepassing bij de werkwijze volgens conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat het asymmetrisch ultrafiltratiemembraan de volgende eigenschappen bezit:

- 
- 15 a) een natriumchloride-retentievermogen van 0 tot 10% bij gebruik van een oplossing van 1 g natriumchloride per liter;  
b) een polyethyleenglycol-retentievermogen van 0 tot 40% bij gebruik van een oplossing van 1 g polyethyleenglycol met een molgewicht van 1500 per liter;
- 20 c) een polyethyleenglycol-retentievermogen van 0 tot 50% bij gebruik van een oplossing van 1 g polyethyleenglycol met een molgewicht van 4000 per liter;
- 
- d) een gedemineraliseerde waterflux van tenminste  $10 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ .  
100 kPa;
- 25 e) een galluszuur-retentievermogen van minder dan 10% bij gebruik van een oplossing van 1 g galluszuur per liter en  
f) een tannine-retentievermogen van 20 tot 99% bij gebruik van een oplossing van 1 g tannine per liter ;  
en de membraanfiltratie uitgevoerd wordt onder een druk van 1500 kPa,
- 30 een langsstroomsnelheid van 2,36 m/sec. en een temperatuur van  $25^\circ\text{C}$ .

8301375



8301375



## XP-002077989

1/1 - (C) WPI / DERWENT  
AN - 84-310475 §25!  
AP - NL830001375 830419  
PR - NL830001375 830419  
TI - Removing gallic acid from tanning solns. - by  
ultrafiltration using asymmetrical membrane  
IW - REMOVE GALLIC ACID TAN SOLUTION ULTRAFILTER ASYMMETRIC  
MEMBRANE  
PA - (WAVI ) WAVIN BV  
PN - NL8301375 A 841116 DW8450 011pp  
ORD - 1984-11-16  
IC - B01D13/00 ; C07G3/00  
FS - CPI  
DC - A97 D13 D18 E14 J01  
AB - NL8301375 Gallic acid (I) is removed from a tannin  
soln. by membrane filtration using an asymmetrical  
membrane having the following properties: (a) NaCl  
retention capacity of 0-10% using a 1 g/l NaCl soln.;  
(b) a polyethyleneglycol retention capacity of 0-40%  
using a 1 g/l soln. of polyethyleneglycol with a  
mol.wt. of 1500; (c) a polyethyleneglycol retention  
capacity of 0-50% using a 1 g/l soln. of polyethylene  
glycol with a mol.wt. of 4000; (d) a demineralised  
water flux of at least 10 l/m<sup>2</sup>.h.100 kPa; (e) a gallic  
acid retention capacity of at least 10% using a 1 g/l  
soln. of (I); and (f) a tannin retention capacity of  
20-99% using a 1 g/l soln. of tannin. The membrane  
filtration is carried out at a press. of 1500 kPa, a  
longitudinal flow rate of 2.36 m/sec and a temp. of 25  
deg.C.  
- USE/ADVANTAGE - Process gives good removal of gallic  
acid, oligomers of gallic acid and hydrolysis prods.  
of tannin from crude commercial tannin preps. These  
impurities can give problems when the tannin solns. are  
used for tanning of leather, and cause undesirable  
taste characteristics when used in drinks.